PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

57-140334

(43) Date of publication of application: 30.08.1982

(51)Int.Cl.

C03C 3/08 C03C 11/00

(21)Application number : 56-023772

(71)Applicant: MIYAZAKIKEN

(22)Date of filing:

17.02.1981

(72)Inventor: NAKAJIMA TADAO

KUROKI YUICHI

(54) MANUFACTURE OF POROUS GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture porous glass having large pore volume by heat treating CaO-B2O3-SiO2-Al2O3 matrix glass having a specified composition contg. a relatively large amount of Al2O3 under specified conditions and by carrying out acid and alkali treatments.

CONSTITUTION: Starting materials forming a composition consisting of, by wt., 8W25% CaO, 8W30% B2O3, 45W70% SiO2 and 5W15% Al2O3 are calcined at about 1,100° C in a crucible, and the temp. is raised to about 1,350W1,500° C. After the passage of about 4hr, the resulting melt is quenched by charging into iced water to obtain matrix glass. The glass is heat treated at 600W800° C uniform temp. for 2W48hr. By this heat treatment phase separated clouded glass having a 2-phase structure is obtd. This glass is then treated with 0.5W2N hydrochloric acid at 70W90° C to extract the acid soluble component, and it is treated with 0.01W0.05N NaOH at ≤30° C ordinary temp. to remove the residual silica gel. Thus, porous glass having large pore volume is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—140334

⑤ Int. Cl.³C 03 C 3/0811/00

識別記号

庁内整理番号 6674-4G 6674-4G 砂公開 昭和57年(1982) 8月30日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤多孔性ガラスの製造方法

②特 願 昭56-23772

②出 願 昭56(1981) 2 月17日

@発 明 者 中島忠夫

宮崎市大字塩路501番

⑫発 明 者 黒木裕一

宮崎市太田 4 丁目 4 番16号外園

寮

⑪出 願 人 宮崎県

個代 理 人 河口満広

明細書

1. 発明の名称

多孔性ガラスの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1)酸化カルシウム(以下CaO)、酸化性匀素 (以下BrOs)、酸化けい素(以下SiOz) および酸 化アルミニウム(以下AlzOs)の4酸化物を主要 成分とする基礎ガラスに600°Cから800°Cの範囲 の一定の温度で2hrから48hr熱処理し、同処理 物を0.5 ないし2規定濃度の塩酸、硝酸または 硫 酸溶液に浸漬し、これを70ないし90°Cに加熱し てこれらの酸に加密な成分を抽出することを特徴 にした多孔性ガラスの製造方法。

なお基礎ガラスの組成域を下配の如く特定する。 すなわちCaO 8 ~ 25 wt %、B:O:8 ~ 30 wt %、 SiO:45 ~ 70 wt % および A1:O:5 ~ 15 wt %。 (2) (1) の方法により得られた多孔性ガラス を 30°C以下の常温下、 0.01 ないし 0.05 規定 優 度の水酸化ナトリウムで処理し、ガラスの中の細 孔に残留するシリカゲルを除去することにより多 孔性ガラスの細孔容積を著しく改善する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明の基本は、CaO-B₁O₃-SiO₁-A₁2O₃ 系ガラスの易分相性を応用し、分離した 2 相の片方を酸によつて溶解除去することによつて、ガラスの多孔構造を形成せしめることにある。公知文献によれば、ガラスの種類は異なるが、Na₂O-B₁O₃-SiO₂系ガラスにも分相現象が存在し、この性質を利用して多孔性高けい酸ガラスがつくられている。この場合、系に A1₁O₃が存在すると分相が著しく抑制されるので、含有量は、多くとも4ないし5%以下に低く抑えられるのが常である。しかしながら本発明に配載された CaO-B₂O₃-SiO₂-A1₂O₃系ガラスでは、A1₂O₃の量が 5%から15%に達する高アルミナ域においても分相可能である。以下、本発明による多孔性ガラスの製造方法を詳細に説明する。

CaO - B_iO₅ - S_iO₂ - A₁, O₅ 系 ガラスの組 成 が特許請求範囲の 2 の (1) に示された範囲に属 するように原料の石灰、ほう酸、けい砂およびア ルミナを調合しよく混合したのち、混合物をガラ ス溶解用るつぼに入れ、1100°Cでか焼し原料を 分解し溶融に至らしめてから、温度を1350ない し1500°Cに上げ、4時間後、溶融を完結する。 溶融物は氷水中に投下急冷するか、型に鋳込むと とにより急冷すると、基礎ガラスが得られる。つ ぎに基礎ガラスを 600°C から 800°C の範囲の一 定の温度で2 hr から 48 hr 熱処理する。 との処 理によつてガラスの組織に2相分離現象が生じ透 明な基礎ガラスが白濁ないしは白色不透明に変化 する。多孔性ガラスの細孔の大きさは、同一組成 であれば、分相のサイメをそのまま反映したもの になるので、熱処理の条件の設定は細孔設計上き わめて重要である。請求範囲に特定された本発明 のガラス組成ではいずれの組成点においてもつぎ のことが成り立つ。すなわち、温度が一定で熟処 理時間を変更した場合、熱処理の経過とともに細 孔径は指数関数的に増加する。一方熱処理時間を 一定にして熱処理温度をかえたとき細孔径は温度

- 3 -

するととが多い。とのような場合、多孔性ガラスの細孔容積はとれらのSiO・ゲルのために基礎ガラスの組成および熱処理条件から期待されるそれよりもかなり小さくなるので細孔容積の大きい多孔性ガラスを得るためにはゲルを取り除くととが必要である。すなわち、酸処理によつて得られた含ゲル型多孔性ガラスを 0.01 ないし 0.05 規定けい酸ナトリウムに浸漬し、SiO・ゲルをけい酸ナトリウムとして抽出する。処理温度をけい酸ナトリウムとして抽出する。処理温度を少と以上に濃くしたり、処理温度を常温以上に渡くしたり、処理温度を常温以上に渡くしたり、処理温度を常温以上に渡くしたり、処理温度を常温以上にある。

なお本発明によれば、基礎ガラスの原料として、 火山灰等に含有する火山ガラスを用いてもよい。 火山ガラスの利用はかえつて原料のガラス化速度 を速めかつ原料コストの低減につながるという有 利さもある。火山ガラスに含まれる不純物は、ほ とんどほう酸カルシウム相に分配し酸に溶出する ので多孔性ガラスの性能に影響を与えるほど重要 の上昇とともに増加する。 これらの関係は、次式 によつて表現されるからこれを利用することによ り基礎ガラスの熱処理条件が決定される。

$$\ell n \dot{r} = 0.5 \, \ell n \, t + a \,$$
 (1)
 $\ell n \dot{r} = -E/2RT + b \,$ (2)

ただしr:平均細孔半径(A)

t:熱処理時間(hr)

T:熱処理温度(°K)

R:気体定数

E: 活性化エネルギー (kcal /mole)

a、b:組成によつてきまる定数

上述の方法で熱処理された分相ガラスを 0.5ないし2規定濃度の塩酸、硝酸または硫酸に浸渍し、70~90°Cの温度に加熱する。この工程で酸に可容な分離相であるほう酸カルシウム相が溶出し多孔構造が形成される。

しかし、かよりにして製造される多孔性ガラスには、ほう酸カルシウム相に分配されたSiOzが、 酸処理の加水分解によつてゲル化し細孔内に残留

でない。

以下、本発明の実施例を図面と共に説明する。 実施例1. シラスに含まれる火山ガラスとほう酸 および石灰を原料とし、組成が図面第2図に示される分相域に属するA、B、Cの3点になるよう 調合する。これらをよく混合し1100°Cのか焼を へて1400°Cで4hr 溶融したのち、溶融物を 氷 水に投下急冷する。得られた基礎ガラスを700°C にて24hr 熱処理し、同処理物を粉砕して60~ 120メッシェ留分をとり、これらを2N-HC& に浸漬し70°Cで4hrリーチングする。

酸処理物は 30°C にて 0.05 N - Na OH で 処理 し、最後にも 9 一度 2 N - HCl に 浸漬し、水洗 乾燥をおこなうと、 図面第 3 図の細孔分布を 有 する M 1、 M 2 および M 3 の多孔性 ガラスが得 られる。

これらの細孔特性値を第1級に示す。 実施例2. 前例と同様の方法でつくられたB組成の基礎ガラスを700°C、750°Cシよび800° Cで24 hr 熱処理する。同処理物をやはり前例 と同様の方法を用いて多孔性ガラスを製造する。 得られた3種の多孔性ガラスの電子顕微鏡写真を 図面第4図に、細孔の分布状態を図面第5図に示 す。またとれらのガラスの細孔特性値は第2級の 通りである。

第 1 表

	_		
項目 No	1	2	3
組成	A	В	С
細孔容積(^m /g)	0.703	0.763	1.393
気孔率(%)	64	66	78
平均細孔半径(Å)	103	209	350
比表面積(^{m²} /g)	170	83	101

第 2 表

項目 No	2	4	5
組 成	В	В	В
細孔容積(^{ml} /g)	0.763	0.500	0.446
気孔率(%)	66	56	53
平均細孔半径(Å)	209	1740	14600
比表面積(m²/g)	83	8	1

- 7 -

第1 図は本発明による多孔性ガラスの製造の流れ図を示す。第2 図は CaO - B₂ O₅ - SiO₂ - A l₁ O₈ がラス (ただし A1₂ O₅ 12% 一定) にかける分相域をワクで囲まれた領域で示す。第3 図は実施例1 にかいて3 つの異なる組成のガラスを700° Cで24 hr 熱処理したとき得られる多孔性ガラスの細孔分布(微分) を示す。第4 図は実施例2 にかいて一定の組成のガラスを700° C、750° C かよび800° Cの温度でそれぞれ24 hr 熱処理したとき得られる多孔性ガラスの電子 顕微鏡写真を示す。またとれらの細孔の分布状態を第5 図に示す。またとれらの細孔の分布状態を第5 図に示す。第6 図は実施例3 にかいて酸処理後の多孔性ガラスが希アルカリの処理によつて細孔内に機留するかりカゲルが除かれ、細孔容積が著しく改善された機子を細孔分布(積分)で示す。

代理人 官崎県工業試験場長 河口湾



特別昭57-140334(3)

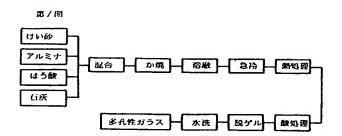
実施例 3. 実施例 1. と同様の方法で組成 C の基礎 ガラスを製造し、 $700^{\circ}C$ 、24 hr 熱処理ののち 2 N - H $C\ell$ に 浸漬し $70^{\circ}C$ に 加温して 1- チングを おこな 2 ら、2 の酸処理の直後の 2 3 孔性 ガラスは 図面第 2 6 図の 2 6 区 2 7 の 2 8 の 2 9 に 2 9 に 2 9 に 2 9 の 2 9 に 2 9 の 2 9 に 2 9 に 2 9 の 2 9 に 2 9 に 2 9 に 2 9 に 2 9 の 2 9 に

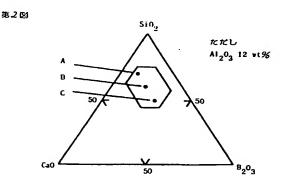
第 3 表

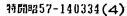
項目 No	3	6
組成	· c	С
細孔容積 (m/g)	1.393	0. 4 30
気孔率(%)	78	52
平均細孔径 (Å)	350	211
比表面積 (m²/g)	101	118

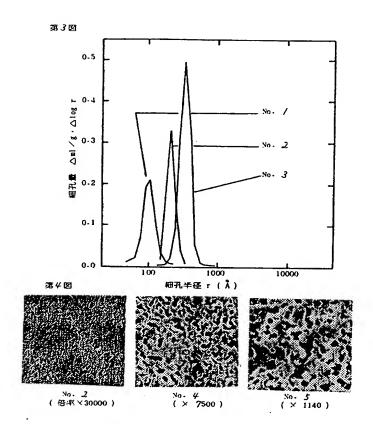
4. 図面の簡単な説明

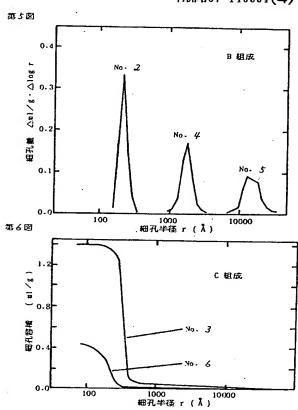
_8 _











特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 23772 号 (特開昭 57-140334 号 昭和 57 年 8 月 30 日発行 公開特許公報 57-1404 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (1)

Int.Cl'.	識別記号	庁内整理番号
C03C 3/08	ļ l	6 6 7 4 - 4 G
11/00		6 6 7 4 - 4 G
	1	
	,	

手統補正 (自発)

昭和59年4月4日

特許庁長官 若杉和夫殿



1 事件の表示

昭和56年特許顯第23772号

2 発明の名称

多孔性ガラスの製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人 宮 頼 県

4 代 理 人

大阪市東区平野町2の10 沢の鶴ビル(6521) 弁理士 三 枝 英 二



5 補正命令の日付

自 発

- 6 補正により増加する発明の数 (1)
- 7 検正の対象

明細菌全文

8 補正の内容

訂正明報書 別紙蒸附の通り



訂正明報書

発明の名称 多孔性ガラスの製造方法 特許請求の範囲

 ② Ca O8~25 銀畳%、B2 Oa8~30 選

 量%、SiOa45~70 重量%および

 Al2Oa5~15 餌蹬%を必須成分とする甚

 砂ガラスを600~800℃の範囲内の一定温

 位で2~48時間熱処理し、次いで0.5~2

 規定適度の塩酸、硝酸または硫酸溶液に70~

 90℃で浸透することにより酸可溶成分を抽出して得た多孔性ガラスを0.01~0.05 規定適度の水酸化ナトリウム溶液により30℃以

下で処理してガラス中の細孔に残留するシリカ ゲルを除去することを特徴とする多孔性ガラス の製造方法。

発明の詳細な説明

技 祈 分 野

本発明は、多孔性ガラスの製造方法に関し、更に群しくは、CaO-B2O。-SiO2-Al2O。系ガラスの易分相性を利用して分館した二相中の一方を設により溶解飲去することによって、ガラスに多孔構造を形成させる方法に関す

従来 技 拵

Na2 O-B2 O 3 - SI O 2 系ガラスにおいては、高けい酸質成分とNa2 O-B2 O 3 成分とが分相を生ずるので、分相したガラスを酸钼液で処理してNa2 O-B2 O 3 成分を溶出させ、多孔性高けい酸ガラスを持る方法が知られている(米田特許第2106744号及び第2215039号)。しかしながら、この公知の系においては、AI2 O 3 が存在すると分相が

要しく抑制されるので、AL2 〇。 含有量は、最大限4~5 度量%(以下単に%とする)程度度に抑制されている。従って、使用するガラス原料に大中な制限があり、例えばシラスとして知りのれている南九州産の火山灰に含まれる安価な火山のストでは、型では、型に、上記の公気のの利力のののの影響を受けやすく、又、の問題点も存在する。

発明の構成

(1) Ca O8~25重量%、 B2O38

更に、本発明者の研究によれば、本願第一発明により得られた多孔性ガラスを水酸化ナトリウム溶液により処理する場合には、ガラス中の細孔に残留するシリカゲルが除去され、多孔性ガラスの細孔容積が著しく増大することが見出された。即ち、本発明は、更に下記の方法にも係る:

(2) Ca O8~25 重量%、B2O38~30
 重量%、SiO245~70 重量%および
 Al2O35~15 重量%を必須成分とする基礎がラスを600~800での範囲内の一定温度で2~48時間熱処理した後、O-5~2規定濃度の塩酸、硝酸または硫酸溶液に70~

90℃で没蹟するにとにより酸可溶成分を抽出 して得た多孔性ガラスを0、01~0、05根 定濃度の水酸化ナトリウム溶液により30℃以 下で処理してガラス中の榴孔に残留するシリカ ゲルを除去することを特徴とする多孔性ガラス の製造方法(以下これを本願第二発明とする)。 本発明で使用する Ca O - B 2 O 3 - S i O 2 - Ala Oa 系基礎ガラスの製造方法は、特に限 定されるものではないが、例えば、第1回に示す フローダイヤグラムに従って以下の様にして製造 される。即ち、Ca O 8 ~ 2 5 % 、B 2 O : 8 ~ 30%, SI 0,2 45~70% \$ & UAI 2 0 3 5~15%となる様に石灰、ほう酸、けい砂およ びアルミナを調合し、良く混合した後、混合物を ガラス溶融用るつぼに入れ、約1100℃でか焼 し、原料を分解して溶融させ、次いで温度を約 1350~1500℃に上昇させ、4時間後に溶 殿を完了する。次いで、溶融物を氷水中に投下す るか又は型に鋳込んで急冷することにより、基礎 ガラスが得られる。

本発明においては、上記基礎ガラスを600~ 800℃の範囲内の一定温度で2~48時間熱処 理する。この熱処理によりガラス組織に二相分離 現象が生じ、透明な基礎ガラスが白濁ないし白色 不透明に変化する。同一組成の基礎ガラスを使用 する場合、多孔性ガラスの和孔の大きさは、分相 のサイズに直接依存するので、熟処理条件の設定 は、細孔設計上極めて重要である。本発明で使用 する基礎ガラスの租成範囲内では、いずれの租成 点においても、以下の事項が成立する。すなわち、 熱処理温度を一定として熱処理時間を変化させた 協合、下記式(1)に示す如く、熱処理の経過と ともに細孔径は指数関数的に増加する。一方、熱 処理時間を一定として熟処理温度を変化させた場 合、下記式(2)に示す如く、温度の上昇ととも に細孔径は増大する。

in r-O. 5 In t+a ……… (1)
In r--E/2RT+b …… (2)
ただし r: 平均和孔径(人)
t: 熱処理時間(hr)

丁:熟奶理温度(* K)

R:気体定数

E: 活性化エネルギー (kcal/mole)

a, b:組成によつてきまる定数

従って、上記式(1)又は(2)を利用することにより、基礎ガラスの熱処理条件を決定すれば良い。

次いで、上述の如くして熱処理された分相ガラスを 0 . 5 ~ 2 規定濃度の塩酸、硝酸または硫酸に浸透し、 7 0 ~ 9 0 ℃の温度で加熱する。かくして、分相ガラス中の酸に可浴な分離相であるほう酸カルシウム相が溶出し、多孔構造を有するガラスが製造される。

この様にして得られた多孔性ガラスでは、ほう酸カルシウム相中に分配されたSi〇²が、酸処理時の加水分解によつてゲル化し、糊孔内に残留するこがある。この場合、これらのSiO゚ゲルのために、多孔性ガラスの糊孔容積は、基礎ガラスの組成および熱処理条件から予測されるそれよりも小さくなるので、細孔容積のより大きい名孔

性ガラスを行るためには、SIO2 ゲルを取り除くが要がある。 従って、本顧第二発明では、本租第二発明では、本租第二発明では、本租第二発明により得られたSiO2 ゲル合有器化けがラスをO・O1~O・O5規定適度の水砂化ナトリウムに3Oで以下で浸漬し、SiO2 のでは、からは、大りウムとして始出する。処理には、をはその近傍とすることが好ましい。水路では、というないのでは、多いのでは、多いのでは、多いのでは、多いのでは、多いのでは、ある。

なお、本発明においては、基礎ガラスの原料の一部としてシラスの如き火山灰等に含まれる火山ガラスを使用するのが有利である。SiO2及びAI2Oが存料である。SiO2及びAI2Oが存出するとともに、原料のガラスの住職させる。又、火山ガラスに含まれる不純物のほとんどは、ほう酸カルシウム相に分配され、酸により溶出するので、多孔性ガラスの性能に実質的に影響を与えない。

発明の効果

- (1) Ala O。含有量に対する例的が大中に緩和されたので、広範囲の原料を使用し得る。
- (2) 従って、シラスを代表例とする火山灰に由来する安価な火山ガラスを使用する場合には、 多孔性ガラスの物性を害うことなく、大巾なコスト低減が可能である。
- (3) A I 2 O 9 含有風が高いので、化学的耐久 性に優れている。
- (4)四元系成分を必須成分とする基礎ガラスを 使用するので、原料の組成変動の影響を受けに くい

実 焼 例

以下、実施例を示し、図面を参照しつつ本発明 の特徴とするところをより一層明らかにする。 実施例 1

払殴ガラスの組成が第2回に示す分相域に属するA、B及びCの3点となるように、ほう酸、石灰及びシラスに含まれる火山ガラスを調合する。 図合された原料をよく混合し、1100℃でか焼し、1400℃で4時間海融した板、溶融物を米 水に投下急冷する。得られた越紀ガラスを700 でで24時間熱処理した後、熱処理物を粉砕して60~120メッシュ留分をとり、これを2N-HCeに浸漬して70℃で4時間保持する。

これ等の多孔性ガラスの細孔特性値は、第1表に示す通りである。

爽筋例2

実施例1と同様にして調製した第2図のB点に相当する租成の基礎ガラスを700℃、750℃ および800℃で24時間熱処理した後、実施例1と周様にして多孔性ガラスを得る。得られた3種の多孔性ガラスの電子顕微鏡写真を第4層として示し、観孔の分布状態を第5図に示す。また、これ等ガラスの相孔特性値は、第2表に示す通りである。

第 1 表

No 項目	1	2	3
組成	Α	В.	С
細孔容積(m2/g)	0. 703	0. 763	1. 393
気孔率(%)	64	66	78
平均細孔半径(人)	103	209	350
比表面積(m²/g)	170	83	101

第 2 表

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
No	2	4	5
卿			
粗成	В	В	В
細孔容積(m2/g)	0. 763	0. 500	0. 446
気孔率(%)	: 66	56	53
平均細孔半径(人)	209	1740	14600
比表面積(m²/g)	83	8	1

-11-

爽 焙 例 3

実施例1と同様にして調製した第2図のC点に相当する組成の基礎ガラスを700℃で24時間熱処理した後、2N-HCcに投資し、70℃に加湿してリーチングを行なう。この酸処理後の多孔性ガラスの相孔容積は、第6図にNo.6として示す様に0.430(配/g)を度であるのに対し、該多孔性ガラスを実施例1と同様にしてアルカリ処理すると、第6図にNo.3として示す様にその細孔容積は、1.393(配/g)にも達し、3.3倍の改善効果が認められる。

両ガラスの柳孔特性値を第3表に示す。

第 3 表

Ŋo 項目	3	6
粗、成	С	С
細孔容積(∞2/g)	1. 393	0. 430
気孔率(%)	78	52
平均細孔半径(人)	350	211
比表面積(m²/g)	101	118

図面の簡単な説明

第1図は、本発明による多孔性ガラスの製造方法の一例を示すフローダイヤグラムである。第2図は、CaO-B2Os-SiO2-Al2Os
系ガラス(但しAl2Os12%)における分相域をやで囲んで示す組成図である。第3図は、実施の1で得た3種の多孔性ガラスの紹子要は銀写真である。第5図は、実施例2でもるの第5図は、実施例2でおるの第5図は、実施例2で得た3種の多孔性ガラスの電子要放銀写真である。第5図は、実施例2で得た多孔性ガラスの組入

布を示すグラフである。第6図は、実施例3で得られた酸処理後の多孔性ガラスとこれを更にアルカリ処理した多孔性ガラスの相孔分布(積分)とを対比して示すグラフである。

(以上)

代理人 分理士 三 枝 英 二

